

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06005288 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.94**

(51) Int. Cl.
H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **04184556**

(22) Date of filing: **17.06.92**

(71) Applicant: **HITACHI MAXELL LTD**

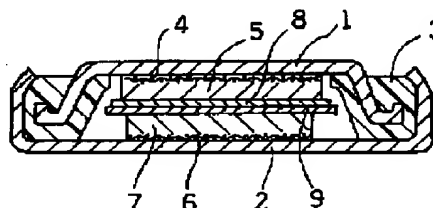
(72) Inventor: **NAKAGAWA MAYUMI**
AKASHIRO KIYOAKI

(54) **CARBON ELECTRODE AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY USING SAME
ELECTRODE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery having good load properties by using a carbon electrode which is a formed body of a specified carbonaceous material for a negative pole.

CONSTITUTION: A carbonaceous material formed body prepared by forming a pitch coating layer on a granular material of a carbon-like substance having a graphite-like structure or an organic polymer substance and carrying out heating treatment or carbonizing treatment is used as a negative pole 5. The negative pole 5 is joined to a negative pole case 1 while having a collector 4 made of a stainless steel between them, a positive pole 7 is joined to a positive pole case 2 while having a collector 6 made of a stainless steel between them, and a separator 8 and an electrolytic liquid absorbing body 9 are set between the negative and the positive poles. Further, an organic electrolytic liquid consisting of an organic solvent and a lithium salt dissolved in the solvent is injected.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-5288

(43)公開日 平成6年(1994)1月14日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

識別記号

D

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-184556

(22)出願日

平成4年(1992)6月17日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 中川 眞弓

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 赤代 清明

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

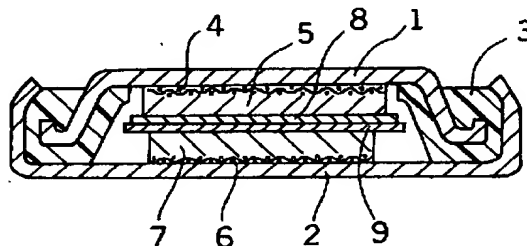
(74)代理人 弁理士 株▲ぎ▼元 邦夫

(54)【発明の名称】 カーボン電極とこれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 負荷特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【構成】 有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いてなるリチウム二次電池において、負極5として、黒鉛類似構造を有する炭素質または有機高分子物質の粒子状物にピッチ被覆層を設けて熱処理ないし炭化处理してなる炭素質材料の成形体からなるカーボン電極を用いる。



1：負極缶

2：正極缶

5：負極

7：正極

8：セパレータ

9：電解液吸収体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛類似構造を有する炭素質または有機高分子物質の粒子状物にピッチ被覆層を設けて熱処理ないし炭化処理してなる炭素質材料の成形体からなることを特徴とするカーボン電極。

【請求項2】 有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いてなるリチウム二次電池において、負極として請求項1に記載のカーボン電極を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、カーボン電極とこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンカーボネートなどの有機溶媒に $LiCF_3SO_3$ などのリチウム塩を溶解させて有機電解液としたリチウム二次電池において、負極にリチウムまたはリチウム合金を用いたものでは、内部短絡を起こしやすく、電池特性の劣化や安全性の面で問題があった。

【0003】このため、リチウムまたはリチウム合金に代えて、活性炭、黒鉛などの炭素質を負極担持体として用いることが、特開昭57-208079号公報、特開昭58-35881号公報、特開昭59-143280号公報、「Journal of Electrochemical Society」第222頁(1970年)、「第29回電池討論会講演要旨集」第139頁(1988年)などで、検討されている。

【0004】また、特開昭62-122066号公報には、水素/炭素の原子比が0.15未満であり、X線広角回折より求めた(002)面の面間隔が3.37Å以上、c軸方向の結晶子の大きさが150Å以下の黒鉛類似構造を有する炭素質を、非水溶媒電池の負極担持体として用いることが、提案されている。

【0005】このような炭素質を担持体としてリチウムを活性物質とした負極を用いると、リチウムまたはリチウム合金の板状物を負極とした電池に比べ、体積エネルギー密度はある程度犠牲になるが、充放電の可逆性や安全性は飛躍的に向上する。また、前記の黒鉛類似構造を有する炭素質の使用は、自己放電の抑制とサイクル特性の向上にも好結果を与えることが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の如き炭素質材料を負極担持体として使用したリチウム二次電池においては、分極が大きくて重負荷充放電時に容量が小さくなるという問題があった。

【0007】この発明は、上記従来の炭素質材料の問題を解消し、負荷特性の良好なリチウム二次電池を提供すること、またこれを可能とする負極用カーボン電極を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、従来の黒鉛類似構造を有する炭素質などに特定の被覆層を設けて熱処理して得られる炭素質材料を負極担持体として用いてみたところ、重負荷充放電時でも高容量のリチウム二次電池が得られることを知り、この発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、この発明の第1は、黒鉛類似構造を有する炭素質または有機高分子物質の粒子状物にピッチ被覆層を設けて熱処理ないし炭化処理してなる炭素質材料の成形体からなることを特徴とするカーボン電極に係るものであり、また、この発明の第2は、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液を用いてなるリチウム二次電池において、負極として上記のカーボン電極を用いたことを特徴とするリチウム二次電池に係るものである。

【0010】

【発明の構成・作用】この発明における黒鉛類似構造を有する炭素質としては、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであつて、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。また、有機高分子物質としては、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂などの常温で固形の樹脂を広く用いることができる。

【0011】このような炭素質または有機高分子物質からなる粒子状物は、平均粒子径が通常5~100μm程度であるのがよい。この粒子状物の電気抵抗率は一般に十分に小さくないため、これを負極担持体としたリチウム二次電池は、重負荷充放電時での分極が大きくなって、容量が低下する。

【0012】この発明では、上記問題の克服のため、上記の粒子状物の表面にピッチ被覆層を設け、これを熱処理ないし炭化処理して炭素質材料を構成させるようにしたもので、この材料はそれ自体電気抵抗率(体積固有抵抗)の低いものとなるため、これを負極担持体として用いたリチウム二次電池は、重負荷充放電時での分極が小さくなり、従来のような容量の低下が抑えられる。

【0013】なお、従来構成の炭素質材料に対して導電助材として金属粉などを混合し、これを電極材料として用いてリチウム二次電池を作製すると、重負荷充放電時での分極が小さくなつて、容量が増大してくるが、金属粉などはリチウムのドーブ、脱ドーブ反応に関与しないため、上記この発明のものに比べると、体積あたりの容量が小さく、十分な改善効果が得られない。

【0014】この発明において、ピッチ被覆層の形成は、粒子状物に対し、有機物質の乾留で生成するタールを蒸留する際に得られる黒色の炭素質固形残留物、たとえば、コールタールピッチ、木タールピッチなどのピツ

チを塗布すればよく、その塗布量は、粒子状物に対し通常5～30容量%程度とすればよい。

【0015】この被覆層の形成後、通常800～2,500℃程度の温度で熱処理することにより、また粒子状物が特に有機高分子物質からなるときはこれを上記同様の温度で炭化処理することにより、目的とする炭素質材料が得られる。

【0016】この発明のカーボン電極は、このようにして得た炭素質材料を用いて、常法により、所望形状の成形体としたものである。一例として、上記の炭素質材料粉末とそのバインダとなるポリテトラフルオロエチレン粉末とを、水-アルコール系混合溶媒に分散させたスラリーを調製し、これをニッケル網などの金網上に塗布、乾燥し、その後上記金網と一体に打ち抜き成形したうえで、所望厚さとなるまで加圧成形すればよい。

【0017】図1は、上記のカーボン電極を負極としたこの発明のボタン型のリチウム二次電池の構造例を示したものである。図において、1はステンレス鋼からなる皿型の負極缶、2はステンレス鋼からなる皿型の正極缶であり、この両極缶1,2を向かい合わせ、両者の周縁部を合成ゴムや合成樹脂などの弾性絶縁材料からなる環状ガスケット3を介在させて嵌合圧着することにより、扁平な密閉容器を構成させている。

【0018】この容器の内部には、負極缶1にステンレスネットからなる集電体4を介して接合した前記特定の成形体からなる負極5と、正極缶2にステンレスネットからなる集電体6を介して接合した正極7と、両極5,7間に介在するセパレータ8および電解液吸収体9とが、装てんされており、さらに有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる有機電解液が注入されている。

【0019】上記の有機電解液において、有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1・2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキソランなどの極性溶媒が用いられる。また、リチウム塩としては、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}\phi_4$ （ ϕ はフェニル基）、 LiPF_6 、 LiAsF_6 などの各種塩が用いられる。

【0020】なお、この発明のカーボン電極からなる負極は、図示したボタン型電池に限定されることなく、筒型その他の種々の形態および構造のリチウム二次電池に適用できることは言うまでもない。

【0021】

【発明の効果】以上のように、この発明の前記特定の炭素質材料の成形体からなるカーボン電極を、負極として用いることにより、負荷特性の良好なリチウム二次電池を得ることができる。

【0022】

【実施例】つぎに、この発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

【0023】実施例1

平均粒子径10 μm の球状フェノール樹脂に、コールタールピッチを、上記樹脂に対し20容量%の割合で塗布したのち、1,000℃で炭化処理して、炭素質材料を得た。

【0024】この炭素質材料30gに、純水4.7g、ポリテトラフルオロエチレン粉末の60重量%水分散液1.5ml、イソプロピルアルコール2.8mlを加え、30分間攪拌して、スラリー状とし、これを60メッシュのニッケル網の上に乾燥後の厚さが0.4mmとなるように塗布し、200℃で1時間乾燥した。これを直径10mm（面積0.785 cm^2 ）の大きさに打ち抜き、10トン/ cm^2 で加圧成形して、全体厚が0.3mmの成形体からなるカーボン電極を作製した。

【0025】つぎに、上記のカーボン電極を負極とし、正極として LiMnO_2 合剤からなる厚さ0.5mm、直径10mmの成形体を、セパレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを、電解液吸収体としてポリプロピレン不織布を、有機電解液としてエチレンカーボネートと1・2-ジメトキシエタンとの容量比1:1の混合溶媒に LiCF_3SO_3 を0.6モル/l溶解させてなる溶液を、環状ガスケットとしてポリプロピレン製のものを、それぞれ使用して、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0026】実施例2

平均粒子径10 μm の球状フェノール樹脂に、コールタールピッチを、上記樹脂に対し10容量%の割合で塗布したのち、1,000℃で炭化処理して、炭素質材料を得た。この炭素質材料を用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0027】実施例3

平均粒子径10 μm の球状フェノール樹脂に、コールタールピッチを、上記樹脂に対し5容量%の割合で塗布したのち、1,000℃で炭化処理して、炭素質材料を得た。この炭素質材料を用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0028】比較例1

平均粒子径10 μm の球状フェノール樹脂を1,000℃で炭化処理して、炭素質材料とし、この材料を用いて実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0029】実施例4

平均粒子径10 μm のポリアクリロニトリル系（以下、PAN系という）炭素繊維（1,000℃炭化品）に、コールタールピッチを、上記炭素繊維に対し20容量%の割合で塗布したのち、1,000℃で炭化処理して、

炭素質材料を得た。この炭素質材料を用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0030】実施例5

平均粒子径10 μ mのPAN系炭素繊維(1,000℃炭化品)に、コールタールピッチを、上記炭素繊維に対し10容量%の割合で塗布したのち、1,000℃で炭化処理して、炭素質材料を得た。この炭素質材料を用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0031】比較例2

平均粒子径10 μ mのPAN系炭素繊維(1,000℃炭化品)をさらに1,000℃で炭化処理して、炭素質材料とし、この材料を用いて実施例1と同様にしてカーボン電極を作製し、またこの電極を負極として実施例1と同様にして、図1に示す構造のボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0032】以上の実施例1～5および比較例1,2の各カーボン電極について、その電気抵抗率 ρ_{∞} を調べた。また、実施例1～5および比較例1,2の各リチウ

* ム二次電池について、0.5mA/cm²および2mA/cm²の定電流で充放電したときの放電容量を測定した。これらの結果を、後記の表1に示す。なお、上記の電気抵抗率 ρ_{∞} は、下記の方法で測定した。

【0033】<カーボン電極の電気抵抗率 ρ_{∞} の測定>

測定試料を150℃で3時間真空乾燥したのち、赤松式粉末炭材電気抵抗測定器を用いて、つぎの式(1)、

(2)に示すように、圧縮圧力Pに対する比抵抗 ρ を測定し、1/ \sqrt{P} 対 ρ のプロットから、Pを無限大に外挿して、電気抵抗率 ρ_{∞} を求めた。

【0034】

$$\sigma_d = 2\sqrt{P} / (\sqrt{\pi} H \times \sigma_v) \quad \dots (1)$$

$$\sigma_d = r_c' / r \times \sigma_v \quad \dots (2)$$

($P \rightarrow \infty$ のとき、 $\sigma_d = \sigma_v$)

σ_d : 見掛けの導電率 (S cm⁻¹)

σ_v : 粒子の実体の導電率 (S cm⁻¹)

P : 圧縮圧力 (Kg/cm²)

H : 粒子の実体の硬度

r_c' : 接触面の有効半径 = $r_c + \Delta r_c$ (cm)

Δr_c : 接触部への水分の吸着による接触円半径 r_c の増加分 (cm)

【0035】

【表1】

表1

	電気抵抗率 ρ_{∞} (Ω cm)	容量 (mAh/g)	
		0.5 mA/cm ²	2 mA/cm ²
実施例1	7.0×10^{-3}	152	142
実施例2	2.0×10^{-3}	148	134
実施例3	5.0×10^{-3}	140	121
比較例1	1.5×10^{-1}	122	80
実施例4	9.0×10^{-3}	145	140
実施例5	3.5×10^{-3}	137	131
比較例2	3.0×10^{-1}	118	90

【0036】上記の試験結果からも明らかなように、この発明の実施例1～3および実施例4,5の各リチウム二次電池は、それぞれ、対応する従来の比較例1および比較例2のリチウム二次電池に比べ、負荷特性にすぐれていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を示す断面図である。

※【符号の説明】

1 : 負極缶

2 : 正極缶

5 : 負極

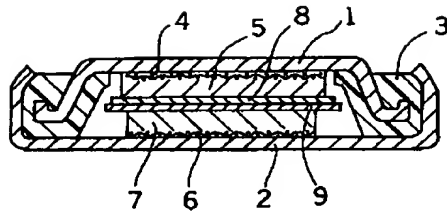
7 : 正極

8 : セパレータ

9 : 電解液吸収体

※

【図1】



- | | |
|----------|-----------|
| 1: 負極缶 | 2: 正極缶 |
| 5: 負極 | 7: 正極 |
| 8: セパレータ | 9: 電解液吸収体 |